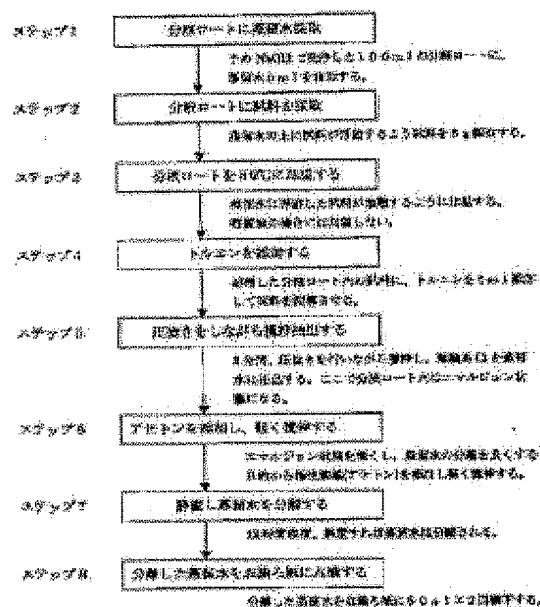


(11)Publication number : 2002-286596
(43)Date of publication of application : 03.10.2002

G01N 1/10
G01N 23/223

(72)Inventor : AYUKAWA YASUHIRO
ONO MEGUMI

SOLUTION: Only the inorganic C1 is extracted, as an aqueous solution, out of C1s contained in the oil sample, separated and dried on a filter paper to be concentrated.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method of preparation of the oil sample for conducting X-ray fluorescence of the Cl contained in an oil sample, and the analytical method of an oil sample using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]About the content of Cl in oil samples, such as petroleum products, such as gasoline, kerosene, gas oil, a fuel oil, and other heavy oil, and petroleum half-finished products (base material oil) used as the raw material of petroleum products, it is analyzing conventionally with X-ray fluorescence, a minute amount coulometric titration, potentiometric titration, an oxyhydrogen flame combustion method, etc.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]Now, it receives that the organic system Cl causes dioxin among Cl(s) contained in an oil, In view of that the contents of the evil by their being contained differ, or removing methods differing, that the inorganic system Cl is concerned with the corrosion of a plant, or the quality of a product etc. When performing process control and a quality control, there is a big meaning in analyzing Cl contained in an oil sample according to the type of an inorganic system and an organic system. However, said each of conventional analysis is analysis of total Cl which does not ask the content of the whole Cl in an oil sample, i.e., an inorganic system, and an organic system, and was not able to analyze only the inorganic system Cl or the organic system Cl.

[0004]This invention was made in view of said conventional problem, and an object of this invention is to provide the method of preparing said oil sample, in order to extract and conduct X-ray fluorescence of the inorganic system Cl contained in an oil sample, and the analytical method which asks for the content of Cl in an oil sample according to the type of an inorganic system and an organic system using it.

[0005]

[Means for solving problem]In order for application-concerned the 1st invention to extract the inorganic system Cl contained in an oil sample in order to attain said purpose, and to conduct X-ray fluorescence, it is the method of preparing said oil sample, and the following procedures are followed. First, water or hydrogen peroxide solution, and said oil sample are extracted in a container, and when an oil sample is heavy oil, it warms at 80 **. And by adding the solvent which dissolves a part for a wax and oil in said oil sample, and changing the mixed liquor in said container into an emulsion state, said inorganic system Cl is extracted to said water or hydrogen peroxide solution, and it is considered as solution. The polar solvent which promotes that said solution dissociates from the mixed liquor of said emulsion state is added. At the end, an intravenous drip injection is given to a filter paper, and said separated solution is dried.

[0006]According to application--concerned the 1st invention, since extract and dissociate by using only the inorganic system Cl as solution among Cl(s) contained in an oil sample, it is made to dry on a filter paper and it condenses, only about the inorganic system Cl, the X-ray fluorescence in sensitivity sufficient in a vacuum becomes possible, and an about 1 ppm microanalysis can be performed.

[0007]In application--concerned the 1st invention, after adding said polar solvent, said separation can be further promoted by irradiating said mixed liquor with an ultrasonic wave.

[0008]It is the analytical method of an oil sample, and application--concerned the 2nd invention asks for the content of the inorganic system Cl in an oil sample by X-ray fluorescence using the method of preparation of the 1st invention, it is deducted from the content of the whole Cl in the oil sample, and asks for the content of the organic system Cl in the oil sample.

[0009]According to application--concerned the 2nd invention, it asks for the content of the inorganic system Cl in an oil sample by X-ray fluorescence using the method of preparation of the 1st invention, Since it deducts from the content of the whole Cl in the same oil sample for which it asked by either of said conventional analytical method and asks for the content of the organic system Cl in the oil sample, it can ask for the content of Cl in an oil sample according to the type of an inorganic system and an organic system.

[0010]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, the method of a 1st embodiment of this invention is explained. This method is a method of preparing said oil sample, in order to extract and conduct X-ray fluorescence of the inorganic system Cl contained in oil samples, such as petroleum half-finished products (base material oil) used as the raw material of petroleum products or petroleum products, and it follows the following procedures like the flow chart of drawing 1. First, water or hydrogen peroxide solution, and an oil sample are extracted in a container. Here, to the 100-ml separating funnel beforehand washed by NaOH. A separating funnel is warmed at about 80 ** so that 5 ml of distilled water is extracted (Step 1), and it may float on the distilled water and may be [5 g of oil samples may be extracted (Step 2), the mobility of the oil sample which floated may be raised and] easy to be in an emulsion state (it carries out, when especially an oil sample is heavy oil, Step 3 and).

[0011]Although the inorganic system Cl contained in an oil sample is as NaCl in many cases, gaseous chlorine may be contained very rarely. In that case, although it is possible that gaseous chlorine disperses by warming, Gaseous chlorine is not contained in heavy oil for which warming is needed, and on the other hand, with the light oil in which gaseous chlorine may be contained, since there is no necessity for warming, in analysis of the inorganic system Cl, scattering of the gaseous chlorine by warming does not pose a problem actually.

[0012]And by adding the solvent which dissolves a part for a wax and oil in an oil sample, and changing the mixed liquor in a container into an emulsion state, the inorganic system Cl is extracted to water or hydrogen peroxide solution, and it is considered as solution. Here, by adding 5 ml of toluene (the strong solvent of solvent power, such as xylene, may be sufficient) (Step 4), stirring for 3 minutes, carrying out pressure relief, and changing the mixed liquor in a separating funnel into an emulsion state, the inorganic system Cl is extracted to distilled water, and it is considered as solution (Step 5). However, about the oil sample which does not contain a part for a wax, or the oil sample of light oil, even if it does not add toluene, it can extract to distilled water.

[0013]The polar solvent which promotes that said solution dissociates from the mixed liquor of an emulsion state is added. Here, acetone (alcohols, such as ethanol and isopropyl alcohol, may be sufficient) is added, and it stirs lightly (Step 6). At the end, an intravenous drip injection is given to a filter paper, and said separated solution is dried. Here, it settles for about 12 hours, and said solution (distilled water which extracted the inorganic system Cl) is separated (Step 7), an intravenous drip injection is given to a 50micro every 1 filter paper [2 times] (a spot paper, drop-by-drop-titration paper), and the separated solution is dried (Step 8). Let this filter paper be a sample for X-ray

fluorescence.

[0014]Since according to the method of a 1st embodiment extract and dissociate by using only the inorganic system Cl as solution among Cl(s) contained in an oil sample, it is made to dry on a filter paper and it condenses, only about the inorganic system Cl, the X-ray fluorescence in sensitivity sufficient in a vacuum becomes possible, and an about 1 ppm microanalysis can be performed.

[0015]Next, the method of a 2nd embodiment is explained. In the method of said 1st embodiment, this method is the method of promoting further separation of said solution (distilled water which extracted the inorganic system Cl) by irradiating the mixed liquor of an emulsion state with an ultrasonic wave, after adding a polar solvent. Here, in order to process simple still more nearly promptly, quantity of an oil sample and the solvent to be used is lessened more, and the following procedures are followed like the flow chart of drawing 2. First, 2 ml of distilled water is extracted in the 10-ml test tube beforehand washed by NaOH (Step 1). A test tube is warmed at about 80 °C so that it may float on the distilled water and may be [1 g of oil samples may be extracted (Step 2), the mobility of the oil sample which floated may be raised and] easy to be in an emulsion state (it carries out, when especially an oil sample is heavy oil, Step 3 and).

[0016]And by adding 2 ml of toluene (the strong solvent of solvent power, such as xylene, may be sufficient) (Step 4), stirring for 3 minutes, carrying out pressure relief, and changing in vitro mixed liquor into an emulsion state, the inorganic system Cl is extracted to distilled water, and it is considered as solution (Step 5). However, about the oil sample which does not contain a part for a wax, or the oil sample of light oil, even if it does not add toluene, it can extract to distilled water.

[0017]Acetone (alcohols, such as ethanol and isopropyl alcohol, may be sufficient) is added, and it stirs lightly (Step 6). And putting a test tube into an ultrasonic washing machine, and warming at about 60 degrees, in vitro mixed liquor is irradiated with an ultrasonic wave for about 1 hour, said solution (distilled water which extracted the inorganic system Cl) is separated (Step 7), an intravenous drip injection is given to a 50micro every 1 filter paper [2 times], and the separated solution is dried (Step 8). Let this filter paper be a sample for X-ray fluorescence. According to the method of a 2nd embodiment, the same operation effect as the method of said 1st embodiment is, and also processing can be made simple still more nearly promptly.

[0018]Next, the method of a 3rd embodiment is explained. This method is the analytical method of oil samples, such as petroleum half-finished products (base material oil) used as the raw material of petroleum products or petroleum products. It asks for the content of the inorganic system Cl in an oil sample by X-ray fluorescence using the method of preparation of said 1st or 2nd embodiment, and it deducts from the content of the whole Cl in the oil sample, and asks for the content of the organic system Cl in the oil sample.

[0019]Here, it asks for the content of the inorganic system Cl in an oil sample on a 1 ppm level by X-ray fluorescence first using the method of preparation of said 1st embodiment. Next, it asks for the content of the whole Cl in the same oil sample by the conventional X-ray fluorescence. That is, a liquid sample holder is filled up with an oil sample, and the sample windows are covered with a film, and in helium atmosphere, it irradiates with primary X-rays and asks for the content of the whole Cl based on the fluorescence-X-rays intensity of Cl to generate. Also in this case, it can ask on a 1 ppm level. And the content of the inorganic system Cl is deducted from the content of the whole Cl, and it asks for the content of the organic system Cl in the oil sample. Therefore, the content of the organic system Cl is also called for on a 1 ppm level.

[0020]Thus, according to the method of a 3rd embodiment, it can ask for the content of Cl in an oil sample according to the type of an inorganic system and an organic system. If it asks for the content of the whole Cl by the conventional X-ray fluorescence especially, moreover, analysis according to type can be conducted promptly simple in an about 1 ppm minute amount region.

[0021]

[Effect of the Invention]As explained to details above, according to the method of preparation of the oil sample for the fluorescence X rays of this invention, among Cl(s) contained in an oil sample, X-

ray fluorescence becomes possible and an about 1 ppm microanalysis can be performed only about the inorganic system Cl. According to the analytical method of the oil sample of this invention, it can ask for the content of Cl in an oil sample according to the type of an inorganic system and an organic system.

[Translation done.]

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 1 N 1/10 23/223		G 0 1 N 1/10 23/223	F 2 G 0 0 1 2 G 0 5 2

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-87741(P2001-87741)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71) 出願人 000250351

理学電機工業株式会社

大阪府高槻市赤大路町14番8号

(72) 発明者 鮎川 保弘

大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機
工業株式会社内

(72) 発明者 小野 恵

大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機
工業株式会社内

(74) 代理人 100087941

弁理士 杉本 修司 (外2名)

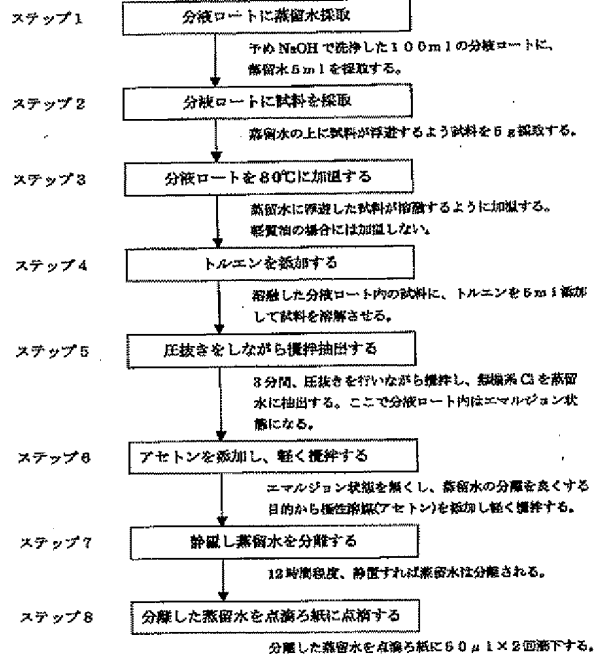
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析用の油試料の調製法およびそれを用いた油試料の分析方法

(57) 【要約】

【課題】 油試料に含まれる無機系C1を抽出して蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法等を提供する。

【解決手段】 油試料に含まれるC1のうち無機系C1のみを水溶液として抽出、分離して、ろ紙上で乾燥させて濃縮する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 油試料に含まれる無機系C1を抽出して蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、

水または過酸化水素水と前記油試料とを容器に採取し、前記油試料中のワックス分と油分とを溶解する溶媒を添加して前記容器内の混合液をエマルジョン状態にすることにより、前記無機系C1を前記水または過酸化水素水に抽出して水溶液とし、

前記エマルジョン状態の混合液から前記水溶液が分離するのを促進する極性溶媒を添加し、分離した前記水溶液をろ紙に点滴して乾燥させる蛍光X線分析用の油試料の調製法。

【請求項2】 請求項1において、前記極性溶媒を添加した後、前記混合液に超音波を照射することにより、さらに前記分離を促進する蛍光X線分析用の油試料の調製法。

【請求項3】 請求項1または2において、前記油試料が石油製品またはその原料となる石油半製品であり、

前記水が蒸留水であり、

前記容器が分液漏斗または試験管であり、

前記ワックス分と油分とを溶解する溶媒がトルエンまたはキシレンであり、

前記極性溶媒がアセトン、エタノールまたはイソプロピルアルコールである蛍光X線分析用の油試料の調製法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかの調製法を用いて蛍光X線分析により油試料における無機系C1の含有率を求め、その油試料におけるC1全体の含有率から差し引いて、その油試料における有機系C1の含有率を求める油試料の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油試料に含まれるC1を蛍光X線分析するための油試料の調製法およびそれを用いた油試料の分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ガソリン、灯油、軽油、重油、その他の重質油等の石油製品や、石油製品の原料となる石油半製品（基材油）等の油試料におけるC1の含有率については、従来より、蛍光X線分析、微量電量滴定、電位差滴定、酸水素炎燃焼法などにより、分析を行っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】さて、油に含まれるC1のうち、有機系C1がダイオキシンの原因となるのに対し、無機系C1がプラントの腐食や製品の品質に関わる等、それらが含まれることによる弊害の内容が異なることや、除去方法が異なることに鑑みれば、油試料に含まれるC1を無機系、有機系のタイプ別に分析することには、プロセス管理や品質管理を行う上で大きな意義があ

る。しかし、前記従来の分析は、いずれも、油試料におけるC1全体の含有率、すなわち、無機系、有機系を問わないトータルC1の分析であり、無機系C1のみ、または、有機系C1のみを分析することはできなかった。

【0004】本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたもので、油試料に含まれる無機系C1を抽出して蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法、および、それを用いて油試料におけるC1の含有率を無機系、有機系のタイプ別に求める分析方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本願第1の発明は、油試料に含まれる無機系C1を抽出して蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、以下の手順に従う。まず、水または過酸化水素水と前記油試料とを容器に採取し、油試料が重質油の場合には80℃に加温する。そして、前記油試料中のワックス分と油分とを溶解する溶媒を添加して前記容器内の混合液をエマルジョン状態にすることにより、前記無機系C1を前記水または過酸化水素水に抽出して水溶液とする。さらに、前記エマルジョン状態の混合液から前記水溶液が分離するのを促進する極性溶媒を添加する。最後に、分離した前記水溶液をろ紙に点滴して乾燥させる。

【0006】本願第1の発明によれば、油試料に含まれるC1のうち無機系C1のみを水溶液として抽出、分離して、ろ紙上で乾燥させて濃縮するので、無機系C1のみについて、真空中で十分な感度での蛍光X線分析が可能となり、1ppm程度の微量分析ができる。

【0007】本願第1の発明においては、前記極性溶媒を添加した後、前記混合液に超音波を照射することにより、さらに前記分離を促進することができる。

【0008】本願第2の発明は油試料の分析方法であって、前記第1の発明の調製法を用いて蛍光X線分析により油試料における無機系C1の含有率を求め、その油試料におけるC1全体の含有率から差し引いて、その油試料における有機系C1の含有率を求める。

【0009】本願第2の発明によれば、前記第1の発明の調製法を用いて蛍光X線分析により油試料における無機系C1の含有率を求め、前記従来の分析方法のいずれかにより求めた同じ油試料におけるC1全体の含有率から差し引いて、その油試料における有機系C1の含有率を求めるので、油試料におけるC1の含有率を無機系、有機系のタイプ別に求めることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の第1実施形態の方法について、説明する。この方法は、石油製品や石油製品の原料となる石油半製品（基材油）等の油試料に含まれる無機系C1を抽出して蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、図1のフローチャート

のように以下の手順に従う。まず、水または過酸化水素水と油試料とを容器に採取する。ここでは、あらかじめNaOHで洗浄した100mlの分液漏斗に、蒸留水5mlを採取し（ステップ1）、その蒸留水の上に浮遊するように油試料5gを採取し（ステップ2）、浮遊した油試料の流動性をあげエマルジョン状態になりやすいように、分液漏斗を約80℃に加温する（ステップ3、特に油試料が重質油である場合に行う）。

【0011】なお、油試料に含まれる無機系C1はNaClとしてであることが多いが、ごくまれに、塩素ガスが含まれる場合がある。その場合には加温により塩素ガスが飛散することが考えられるが、加温が必要となる重質油等には塩素ガスが含まれることはなく、一方、塩素ガスが含まれ得る軽質油等では加温の必要がないので、実際には、無機系C1の分析において、加温による塩素ガスの飛散が問題となることはない。

【0012】そして、油試料中のワックス分と油分とを溶解する溶媒を添加して容器内の混合液をエマルジョン状態にすることにより、無機系C1を水または過酸化水素水に抽出して水溶液とする。ここでは、トルエン（キシレン等の溶解力の強い溶媒でもよい）5mlを添加して（ステップ4）、3分間、圧抜きをしながら攪拌し、分液漏斗内の混合液をエマルジョン状態にすることにより、無機系C1を蒸留水に抽出して水溶液とする（ステップ5）。ただし、ワックス分を含まない油試料や軽質油の油試料については、トルエンを添加しなくても蒸留水に抽出することができる。

【0013】さらに、エマルジョン状態の混合液から前記水溶液が分離するのを促進する極性溶媒を添加する。ここでは、アセトン（エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類でもよい）を添加して、軽く攪拌する（ステップ6）。最後に、分離した前記水溶液をろ紙に点滴して乾燥させる。ここでは、12時間程度静置して、前記水溶液（無機系C1を抽出した蒸留水）を分離し（ステップ7）、分離した水溶液を50μlずつ2回ろ紙（斑点紙、点滴紙）に点滴して乾燥させる（ステップ8）。このろ紙を蛍光X線分析用の試料とする。

【0014】第1実施形態の方法によれば、油試料に含まれるC1のうち無機系C1のみを水溶液として抽出、分離して、ろ紙上で乾燥させて濃縮するので、無機系C1のみについて、真空中で十分な感度での蛍光X線分析が可能となり、1ppm程度の微量分析ができる。

【0015】次に、第2実施形態の方法について説明する。この方法は、前記第1実施形態の方法において、極性溶媒を添加した後、エマルジョン状態の混合液に超音波を照射することにより、さらに前記水溶液（無機系C1を抽出した蒸留水）の分離を促進する方法である。ここでは、処理をいっそう迅速簡便にするために、油試料および用いる溶媒の量をより少なくして、図2のフローチャートのように以下の手順に従う。まず、あらかじめ

NaOHで洗浄した10mlの試験管に、蒸留水2mlを採取し（ステップ1）、その蒸留水の上に浮遊するように油試料1gを採取し（ステップ2）、浮遊した油試料の流動性をあげエマルジョン状態になりやすいように、試験管を約80℃に加温する（ステップ3、特に油試料が重質油である場合に行う）。

【0016】そして、トルエン（キシレン等の溶解力の強い溶媒でもよい）2mlを添加して（ステップ4）、3分間、圧抜きをしながら攪拌し、試験管内の混合液をエマルジョン状態にすることにより、無機系C1を蒸留水に抽出して水溶液とする（ステップ5）。ただし、ワックス分を含まない油試料や軽質油の油試料については、トルエンを添加しなくても蒸留水に抽出することができる。

【0017】さらに、アセトン（エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類でもよい）を添加し、軽く攪拌する（ステップ6）。そして、試験管を超音波洗浄機に入れ約60℃に加温しながら、試験管内の混合液に1時間程度超音波を照射して、前記水溶液（無機系C1を抽出した蒸留水）を分離し（ステップ7）、分離した水溶液を50μlずつ2回ろ紙に点滴して乾燥させる（ステップ8）。このろ紙を蛍光X線分析用の試料とする。第2実施形態の方法によれば、前記第1実施形態の方法と同様の作用効果がある上に、処理をいっそう迅速簡便にできる。

【0018】次に、第3実施形態の方法について、説明する。この方法は、石油製品や石油製品の原料となる石油半製品（基材油）等の油試料の分析方法であって、前記第1または第2実施形態の調製法を用いて蛍光X線分析により油試料における無機系C1の含有率を求め、その油試料におけるC1全体の含有率から差し引いて、その油試料における有機系C1の含有率を求める。

【0019】ここでは、まず、前記第1実施形態の調製法を用いて蛍光X線分析により油試料における無機系C1の含有率を1ppmレベルで求める。次に、従来の蛍光X線分析により、同じ油試料におけるC1全体の含有率を求める。すなわち、油試料を液体試料ホルダに充填し、その試料窓をフィルムで覆ってHe雰囲気中で1次X線を照射して、発生するC1の蛍光X線強度に基づいてC1全体の含有率を求める。この場合にも、1ppmレベルで求めることができる。そして、C1全体の含有率から無機系C1の含有率を差し引いて、その油試料における有機系C1の含有率を求める。したがって、有機系C1の含有率も1ppmレベルで求められる。

【0020】このように、第3実施形態の方法によれば、油試料におけるC1の含有率を無機系、有機系のタイプ別に求めることができる。特に、C1全体の含有率を従来の蛍光X線分析で求めれば、タイプ別分析を、迅速簡便に、しかも、1ppm程度の微量域で行うことができる。

【0021】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の蛍光X線用の油試料の調製法によれば、油試料に含まれるC1のうち無機系C1のみについて、蛍光X線分析が可能となり、1 ppm程度の微量分析ができる。また、本発明の油試料の分析方法によれば、油試料におけるC1の含有率を無機系、有機系のタイプ別に求めることができ

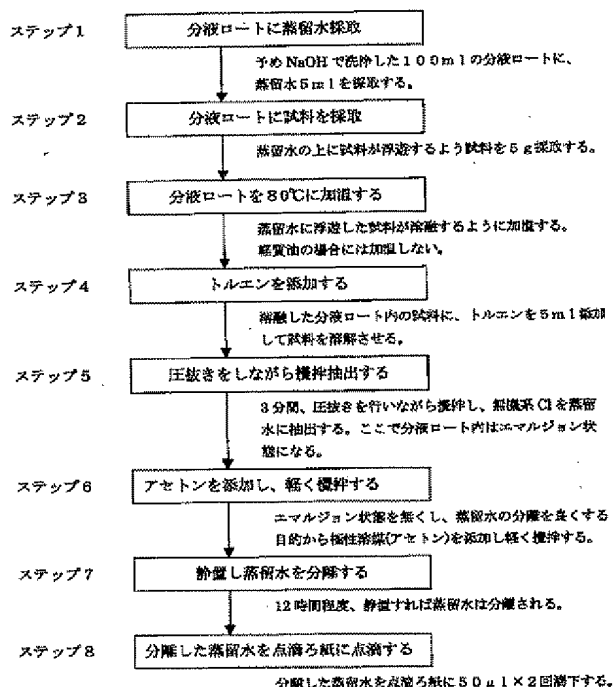
る。

【図面の簡単な説明】

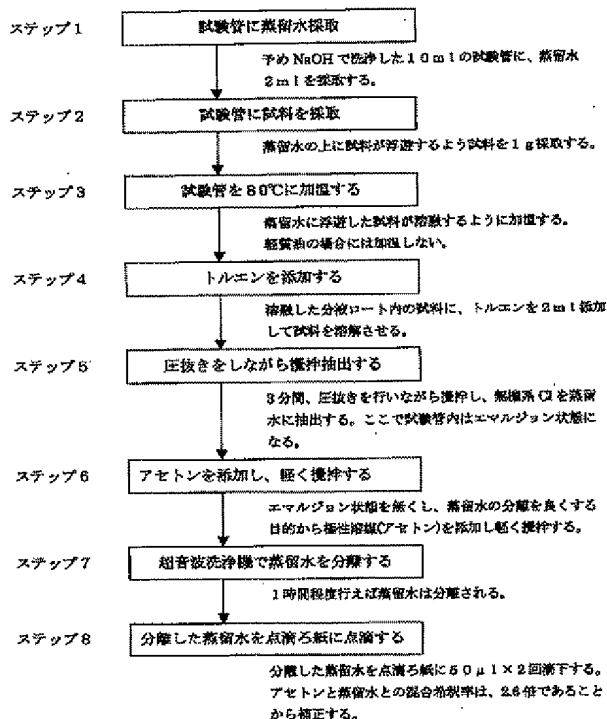
【図1】本発明の第1実施形態の蛍光X線用の油試料の調製法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の第2実施形態の蛍光X線用の油試料の調製法を示すフローチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 CA01 LA04 NA04
RA02 RA20
2G052 AA08 AB01 AB11 AD26 AD52
EA03 FD09 FD18 GA19